



# AUSLEGESCHRIFT

## 1 258 604

Int. Cl.:

C08f

Deutsche Kl.: 39 c - 25/01

Nummer: 1 258 604

Aktenzeichen: F 44186 IV d/39 c

Anmeldetag: 9. Oktober 1964

Auslegungstag: 11. Januar 1968

## 1

Es ist bekannt, daß Reaktionsprodukte aus fünf- und mehrgliedrigen Lactamen und bivalenten Acylierungsmitteln beim Erhitzen mit äquivalenten Mengen von Diaminen oder Glykolen auf 230 bis 250°C in fadenziehende Polymere übergehen. Beim Einsatz von acylierende Gruppen enthaltenden Polymeren werden unlösliche, vernetzte Produkte erhalten. Weiterhin ist bekannt, daß man Polyester, Polyamide und Polyesteramide mit freien Hydroxylgruppen durch Reaktion mit N-Acylpolylactamen in siedendem o-Dichlorbenzol vernetzen kann. In allen Fällen dienen als Ausgangsstoffe N-Acyl-bis- oder -polylactame mit fünf und mehr Ringgliedern, die erst bei höheren Temperaturen, z.B. 179°C (Siedepunkt von o-Dichlorbenzol), mit Diaminen oder Glykolen ausreichend schnell reagieren. Bei niedrigeren Temperaturen, z.B. dem Siedepunkt des Monochlorbenzols (132°C), ist die Reaktionsgeschwindigkeit schon so gering, daß ein technisches Arbeiten in Frage gestellt ist.

Es wurde nun gefunden, daß man vernetzte Polymere vorteilhaft herstellen kann, wenn man Amino- oder Hydroxylgruppen enthaltende Hochpolymere mit monomeren oder niederpolymeren Verbindungen, die mindestens zwei N-acylierte oder N-sulfonierte  $\beta$ -Lactamgruppen enthalten, bei Temperaturen zwischen 0 und 230°C, vorzugsweise 0 und 100°C, gegebenenfalls in Gegenwart basischer Katalysatoren und eines Lösungsmittels, umsetzt.

Als Hochpolymere mit freien Amino- oder Hydroxylgruppen eignen sich beispielsweise Polyester und Polythioester, Polyamide, Polyäthylen- und Polypropylenglykole, Polyacrylsäure-4-hydroxybutylester, Polyacrylsäure-2-aminoäthylester, Polyvinylalkohol, teilweise verseifte Polyvinylester, Polyvinylamin, teilweise verseifte Poly-N-vinylamide, Poly-N-vinylurethane und Poly-N-vinylharnstoffe oder durch andere Umwandlung, wie Reduktion von nitriertem Polystyrol zu dem aminogruppenhaltigen Polymeren, zugängliche Substanzen.

Als N-acylierte oder N-sulfonierte  $\beta$ -Lactamderivate kommen solche Verbindungen in Betracht, die an den Acyl- bzw. Sulfonylegruppen einer mindestens zweibasischen Carbon- bzw. Sulfonsäure  $\beta$ -Lactamringe tragen. Die Kohlenstoffatome des Lactamrings können beliebige Substituenten tragen, die Anzahl der Kohlenstoffatome dieser Substituenten beträgt zusammen vorzugsweise 0 bis 18.

Beispiele für diese Verbindungsklasse sind N,N'-Oxalyl-bis-(4,4-dimethyl-azetidin-2-on), N,N'-Malonyl-bis-(4-methyl-4-n-propyl-azetidin-2-on), N,N'-Succinyl-bis-(4-methyl-4-neopentyl-azetidin-2-on), N,N'-Adipinyl-bis-(4-methyl-azetidin-2-on), N,N'-Se-

### Verfahren zur Herstellung vernetzter Polymerer

## Anmelder:

Farbwerke Hoechst Aktiengesellschaft  
vormals Meister Lucius & Brüning,  
6000 Frankfurt

## Als Erfinder benannt:

Dr. Claus Beermann, 6078 Neu-Isenburg;  
Dr. Josef Walter, 8901 Bobingen

## 2

bacinoyl-bis-(3,4-dimethyl-azetidin-2-on), N,N'-Terephthaloyl-bis-(4-phenyl-azetidin-2-on), N,N'-Isophthaloyl-bis-(3,4-butylen-azetidin-2-on), N,N'-Benzol-1,3-disulfonyl-bis-(4-isopropyl-azetidin-2-on), N,N',N''-Trimesinoyl-tris-(4-äthyl-azetidin-2-on), N,N'-Butan-1,4-disulfonyl-bis-(4,4-dimethyl-azetidin-2-on), N,N',N'',N'''-Naphthalin-1,4,5,8-tetracarboyl-tetra-(4-methyl-azetidin-2-on) sowie N,N'-Carbonylbis-(4,4-dimethyl-azetidin-2-on) und N,N'-Sulfonylbis-(4,4-dimethyl-azetidin-2-on).

Ferner eignen sich Verbindungen, deren  $\beta$ -Lactamringe über die Kohlenstoffatome des Ringes miteinander verknüpft und an den Stickstoffatomen mit dem Acylrest einer einbasischen Carbon- oder Sulfonsäure acyliert sind, beispielsweise das diacetylierte Bislactam aus Divinylbenzol-1,4 und N-Carbonylsulfamidsäurechlorid (NCSA), das diacetylierte Bislactam aus 1,4-Dimethylencyclohexan und NCSA, das dibenzoylierte Bislactam aus Dipenten und NCSA und das ditosylierte Bislactam aus 1,10-Diphenyldeca-1,9-dien und NCSA.

Als niederpolymeren, N-Acyl- $\beta$ -lactamgruppen enthaltende Verbindungen eignen sich Oligomere und Pleinomere von monomeren  $\beta$ -Lactamderivaten, die entweder am Stickstoffatom den polymerisierbaren Acylrest einer olefinisch ungesättigten Carbon- bzw. Sulfonsäure oder an den Kohlenstoffatomen des Ringes einen olefinisch ungesättigten, polymerisierbaren Substituenten und am Stickstoffatom den Acylrest einer gesättigten Carbon- bzw. Sulfonsäure tragen. Beispiele der den Oligomeren und Pleinomeren zugrunde liegenden Monomeren sind N-Acryloyl-4,4-dimethyl-azetidin-2-on, N-Acryloyl-4-methyl-azetidin-2-on, N-Acryloyl-4-phenyl-azetidin-2-on und die entsprechenden N-Methacryloyl-, N- $\alpha$ -Äthylacryloyl-,

N- $\alpha$ -Phenylacryloyl- und N- $\alpha$ -Chloracryloyl-Verbindungen, N-( $\beta$ -Carbopropoxy-acryloyl)-4-methyl-azetidin-2-on, N-( $\beta$ -Carbopropoxy-acryloyl)-4-phenyl-azetidin-2-on, N-(p-Vinylbenzoyl)-3,4-dimethyl-azetidin-2-on, N-(p-Vinylbenzoyl)-4-methyl-azetidin-2-on, N-Vinyl-sulfonyl-4,4-dimethyl-azetidin-2-on, N-Tosyl-4-methyl-4-[4'-methyl-hepten-(5')-yl-(1')]-azetidin-2-on, N-Acetyl-4-allyl-4-methyl-azetidin-2-on, N-Toluoyl-4-(4'-allyl-phenyl)-azetidin-2-on, N-Acetyl-4-(4'-chlorvinyl-phenyl)-azetidin-2-on, N-Benzoyl-4-methyl-4-hexylen-azetidin-2-on, N-Acetyl-3-vinyl-azetidin-2-on.

$\beta$ -Lactame sind z. B. nach R. Graf durch Umsetzung von mono-, di- oder polyfunktionellen Olefinen mit N-Carbonylsulfamidsäurechlorid (NCSA) zugänglich (deutsche Patentschriften 941 847, 1 086 234 und 1 116 228).

Diese Lactame und ihre Alkalilactamate können mit Carbon- und Sulfonsäurehalogeniden in Mono- und Poly-N-acyllactame übergeführt werden (vgl. deutsche Patentschrift 1 186 065).

Neben den Niederpolymeren der genannten polymerisierbaren  $\beta$ -Lactame kommen auch deren Copolymere mit olefinisch ungesättigten, copolymerisierbaren Verbindungen in Betracht, sofern sie ein durchschnittliches Molekulargewicht von weniger als  $10^4$  aufweisen. Die Definition der Begriffe Hochpolymere, Niederpolymer, Oligomere, Pleinomere wird z. B. in den Zeitschriften »Angew. Chemie«, 75 (1963), S. 772, und »Makromolekulare Chemie«, 38 (1960), S. 1, gegeben.

Die Reaktion der N-acylierten oder N-sulfonylierten  $\beta$ -Lactamgruppen mit Amino- oder Hydroxylgruppen geht überraschenderweise schon bei Temperaturen zwischen 0 und  $100^\circ\text{C}$  mit genügender Geschwindigkeit

vor sich und erlaubt eine schonende, unerwünschte Nebenreaktionen weitgehend ausschließende Arbeitsweise. Neben den primären können auch sekundäre Aminogruppen reagieren.

Der Vernetzungsgrad kann in einigen Fällen durch nachträgliches kurzes Erhitzen auf 150 bis  $230^\circ\text{C}$  noch erhöht werden.

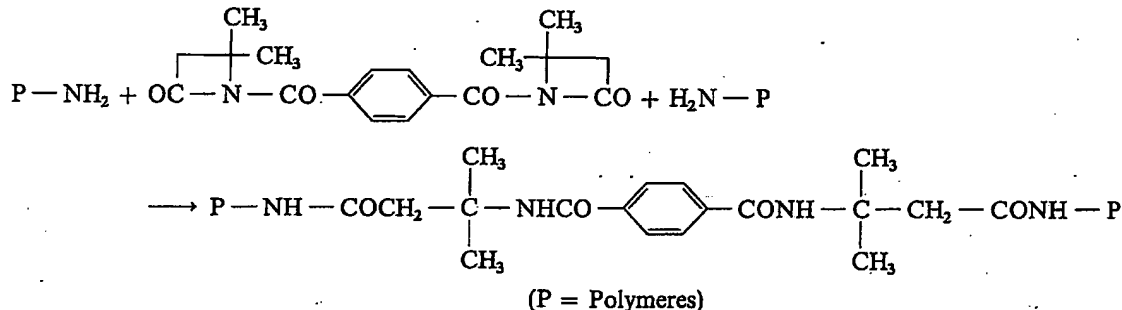
Zur Vernetzung von polymeren Hydroxylverbindungen werden zweckmäßig geringe Mengen (0,01 bis 5 Molprozent, bezogen auf das N-Acyl- oder N-Sulfonyl- $\beta$ -lactam) basischer Katalysatoren verwendet. Als solche werden Alkali- und Erdalkalimetalle, -hydroxide, -carbonate, -cyanide und -oxide, Alkali- und Erdalkalimetallsalze verschiedener Lactame und offenkettiger Carbonsäureamide, Alkali-alkoholate, Alkalihydride und Metallalkyle, vorzugsweise Kaliumacetylid, verwendet.

Die Reaktion kann ohne Lösungsmittel ausgeführt werden, doch macht in vielen Fällen der Schmelzpunkt der eingesetzten Verbindungen die Verwendung von Lösungsmitteln notwendig, wenn man nicht bei höheren Temperaturen arbeiten will.

Als Lösungsmittel eignen sich solche, die keine primären oder sekundären Aminogruppen und bei der Verwendung basischer Katalysatoren keine Hydroxyl- oder Mercaptogruppen tragen, vorzugsweise Benzol, Chlorbenzol, Chloroform, Pyridin und Dimethylformamid.

Die der Erfindung zugrunde liegende Reaktion verläuft unter Öffnung der  $\beta$ -Lactamringe und Bildung neuer Amid- oder Esterverbindungen.

Zum Beispiel reagiert ein Aminogruppen enthaltendes Hochpolymeres mit N,N'-Terephthaloyl-bis-(4,4-dimethyl-azetidin-2-on) nach folgender Gleichung:



Die nach diesem Verfahren hergestellten Produkte quellen je nach dem Vernetzungsgrad in Lösungsmitteln verschieden stark.

Sie lassen sich als Quell- und Verdickungsmittel, als Klebe- und Bindemittel und zur Vliesvernetzung verwenden.

#### Beispiel 1

8 Teile einer 50%igen wäßrigen Lösung von hochpolymerem Äthylenimin werden mit 1 Teil N,N'-Oxalyl-bis-(4,4-dimethyl-azetidin-2-on) angeteigt und auf  $100^\circ\text{C}$  erhitzt. Nach wenigen Minuten wird das entstandene Gel mit Wasser gewaschen und im Vakuum-trockenschrank bei  $80^\circ\text{C}$  getrocknet. Das vernetzte Produkt löst sich in keinem der gebräuchlichen Lösungsmittel.

#### Beispiel 2

10 Teile einer 50%igen wäßrigen Lösung von Polyäthylenimin werden mit einer Lösung von 1 Teil

N,N'-Oxalyl-bis-(4,4-dimethyl-azetidin-2-on) in 10 Teilen Dimethylformamid gut verrührt. Die sofort gebildete gallertartige Masse wird noch 15 Minuten auf  $80^\circ\text{C}$  erwärmt, dann mit Dimethylformamid und Wasser gewaschen, zentrifugiert und im Trockenschrank bei  $80^\circ\text{C}/100$  Torr getrocknet. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

#### Beispiel 3

5 Teile Polyäthylenimin werden in 5 Teilen Dimethylformamid gelöst; dazu gibt man eine Lösung von 1 Teil N,N'-Benzol-1,3-disulfonyl-bis-(4,4-dimethyl-azetidin-2-on) in 4 Teilen Dimethylformamid und erwärmt auf  $80^\circ\text{C}$ . Nach kurzer Zeit ist ein Gel entstanden, das in Dimethylformamid feinverteilt, zentrifugiert, mehrere Male mit Wasser gewaschen und bei  $80^\circ\text{C}/10$  Torr getrocknet wird.

#### Beispiel 4

2 Teile einer hochviskosen 50%igen Lösung von Polyäthylenimin in Dimethylformamid werden mit

4 Teilen einer 25%igen Lösung eines Copolymerisats aus 13,7 Teilen Vinylacetat und 6,1 Teilen N-Acryloyl-4,4-dimethyl-azetidin-2-on mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 5200 in Dimethylformamid vermischt. Man erhitzt 2 Stunden auf 100°C, wäscht die entstandene gallertartige Masse wiederholt mit Dimethylformamid und Wasser und trocknet schließlich bei 100°C/20 Torr. Man erhält 2 Teile eines in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslichen Polymeren.

#### Beispiel 5

21 Teile eines freie Hydroxylgruppen (entsprechend 16,5% Polyvinylalkohol) enthaltenden Polyvinylacetats sowie 14,5 Teile eines Copolymeren aus 8,4 Teilen Styrol und 6,1 Teilen N-Acryloyl-4,4-dimethyl-azetidin-2-on mit einem mittleren Molekulargewicht von 1600 werden in 70 Teilen wasserfreiem Dimethylformamid angeteigt. Die Masse wird, nachdem noch 0,26 Teile Kaliumazetylid zugefügt worden sind, gut durchgemischt und 3 Stunden auf 60°C erwärmt. Anschließend läßt man noch über Nacht bei Zimmertemperatur stehen, zerteilt die gallertartige Masse fein in Dimethylformamid, zentrifugiert, wäscht je zweimal gründlich mit verdünnter Essigsäure und mit Wasser und trocknet im Vakuumtrockenschrank bei 100°C. Man erhält 33 Teile eines vernetzten Polymeren, das in einigen organischen Lösungsmitteln aufquillt, sich aber nicht löst.

#### Beispiel 6

21 Teile eines im Beispiel 5 beschriebenen teilverseiften Polyvinylacetats und 10 Teile N,N'-Oxalylbis-4,4-dimethyl-azetidin-2-on werden in 30 Teilen wasserfreiem Dimethylformamid gelöst. Man gibt

0,5 Teile Pyrrolidonkalium hinzu und erwärmt unter Rühren auf 50°C. Nach etwa 15 bis 30 Minuten hat sich die Viskosität der Mischung wesentlich erhöht, nach einer Stunde ist eine gallertartige Masse entstanden, die in einem Mixer zerkleinert, mit Dimethylformamid und Methanol gewaschen und im Vakuumtrockenschrank bei 120°C getrocknet wird. Es entsteht ein sprödes, unlösliches Produkt.

#### Beispiel 7

Die im Beispiel 6 angegebene Reaktionsmischung wird rasch bis zum Siedepunkt des Dimethylformamids erhitzt. Es tritt augenblicklich Vernetzung ein.

#### Patentsprüche:

1. Verfahren zur Herstellung vernetzter Polymerer, dadurch gekennzeichnet, daß Amino- oder Hydroxylgruppen enthaltende Hochpolymere mit monomeren oder niederpolymeren, mindestens zwei N-Acyl- oder N-Sulfonyl- $\beta$ -Lactamgruppen pro Molekül enthaltenden Verbindungen, gegebenenfalls in Gegenwart von basischen Katalysatoren und einem Lösungsmittel, bei Temperaturen zwischen 0 und 230°C umgesetzt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als polymere Amino- oder Hydroxylverbindungen solche Substanzen verwendet werden, die gleiche oder verschiedene der genannten funktionellen Gruppen enthalten.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß bei Verwendung Hydroxylgruppen enthaltender Polymerer in Gegenwart von 0,01 bis 5 Molprozent, bezogen auf das N-Acyl- oder N-Sulfonyl- $\beta$ -lactam, basischer Katalysatoren gearbeitet wird.